

VINYL ESTER RESIN COMPOSITION AND NONGEL-COATED CAST ARTIFICIAL MARBLE

Patent number: JP10251499
Publication date: 1998-09-22
Inventor: GO YUTAKA; IZUMI HIROFUMI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C04B26/06; C08G59/14; C08G59/42; C08K3/00;
C08K5/01; C08L67/06; C04B26/00; C08G59/00;
C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08L67/06;
C04B26/06; C08G59/14; C08G59/42; C08K3/00;
C08K5/01; C04B111/54
- european:
Application number: JP19970059089 19970313
Priority number(s): JP19970059089 19970313

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10251499

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vinyl ester resin compsn. which, when compared with a conventional one, has a high solvent resistance and hardly undergoes degradations such as the decrease in surface gloss due to an org. solvent, typified by acetone, having a high dissolving power in a process for producing a nongel-coated cast artificial marble and to provide a nongel-coated cast artificial marble produced from the same. **SOLUTION:** This compsn. contains 35-85 pts.wt. vinyl ester resin (A) obtd. by reacting an epoxy resin and an unsatd. monobasic acid, 15-65 pts.wt. styrene monomer (B), and 0.5-14 pts.wt. (based on 100 pts.wt. sum of ingredients A and B) polyfunctional ester deriv. of acrylic or methacrylic acid. The nongel- coated cast artificial marble is obtd. by incorporating an inorg. filler into the compsn. followed by molding.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251499

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 8 L 67/06
C 0 4 B 26/06
C 0 8 G 59/14
59/42
C 0 8 K 3/00

識別記号

F I
C 0 8 L 67/06
C 0 4 B 26/06
C 0 8 G 59/14
59/42
C 0 8 K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-59089

(22)出願日 平成9年(1997)3月13日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 郷 豊

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 泉 弘文

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 ビニルエステル樹脂組成物およびノンゲルコート注型人造大理石

(57)【要約】

【課題】 ノンゲルコート注型人造大理石を製造する際に、従来のビニルエステル樹脂組成物に比べ、アセトンに代表される高い溶解能力と膨潤能力を有する有機溶剤に対する表面光沢の低下等の劣化が少なく、高い耐溶剤性を有するビニルエステル樹脂組成物及びこのビニルエステル樹脂組成物を用いて製造したノンゲルコート注型人造大理石を提供する。

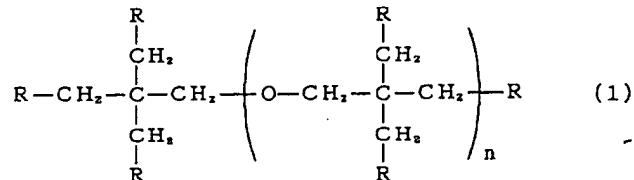
【解決手段】 エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるビニルエステル樹脂3.5~8.5重量部、スチレンモノマー1.5~6.5重量部及び(C)アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体を(A)成分と(B)成分の総量10.0重量部に対して0.5~1.4重量部含有してなるビニルエステル樹脂組成物並びにこのビニルエステル樹脂組成物に無機充填剤を含有させ、成形してなるノンゲルコート注型人造大理石。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるビニルエステル樹脂35～85重量部、スチレンモノマー15～65重量部及び(C)アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体を(A) *



(ただし、式中のRは、少なくとも4個がアクリロキシ基またはメタクリロキシ基で、残りのRはこれら以外の有機基および水酸基の1種または2種以上のうちから選ばれる基であり、nは、0～4の整数である)で表される化合物である請求項1記載のビニルエステル樹脂組成物。

【請求項3】 ハーゼン色数が130以下である請求項1又は2記載のビニルエステル樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3記載のいずれかのビニルエステル樹脂組成物に無機充填剤を含有させ、成形してなるノンゲルコート注型人造大理石。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はビニルエステル樹脂組成物およびこれを用いて製造したノンゲルコート人造大理石に関する。

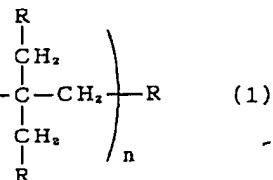
【0002】

【従来の技術】 人造大理石の市場が増大しているが、従来のビニルエステル樹脂組成物は、樹脂の着色度が大きいという理由から、自由な着色性が要求される人造大理石用途にはあまり用いられていないかった。しかし、近年では、化学工業日報(株)発行、ビニルエステル樹脂研究会編の著書、ビニルエステル樹脂224頁にあるように淡色なビニルエステル樹脂組成物が開発され、人造大理石にも応用されるようになった。これらの人造大理石の製造には、ビニルエステル樹脂組成物の持つ優れた耐熱性、耐熱水性および機械強度を活かしてノンゲルコート注型成形法が採用されている。しかしながら、近年の人造大理石には高い耐久性が要求されているが、従来のビニルエステル樹脂組成物を用いた人造大理石では、アセトンに代表される高い溶解能力と膨潤能力を有する有機溶剤に対する表面光沢の低下等の劣化が避けられなかつた。

* 成分と(B)成分の総量100重量部に対して0.5～14重量部含有してなるビニルエステル樹脂組成物。

【請求項2】 前記(C)アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体が、一般式(1)

【化1】



※【0003】一方、ビニルエステル樹脂に、アクリル酸またはメタクリル酸の多価アルコールエステルや芳香族モノビニル化合物を組み合わせた組成物は、特開平5-32744号公報に開示されている。しかし、この組成物は耐熱性および耐熱水性を向上させるためのゲルコート用樹脂組成物であり、この組成物をノンゲルコート用樹脂組成物として用いた場合には高い耐溶剤性と自由な着色性が両立できないという問題があった。

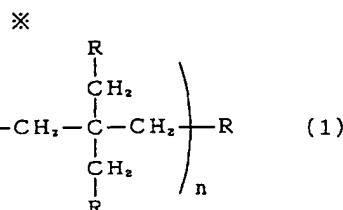
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1乃至2記載の発明は、ノンゲルコート注型人造大理石を製造する際に、従来のビニルエステル樹脂組成物に比べ、アセトンに代表される高い溶解能力と膨潤能力を有する有機溶剤に対する表面光沢の低下等の劣化が少なく、高い耐溶剤性を有するビニルエステル樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、さらに、自由な着色性を有するビニルエステル樹脂組成物を提供するものである。請求項4記載の発明は、上記ビニルエステル樹脂組成物を用いて製造したノンゲルコート注型人造大理石を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A)エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるビニルエステル樹脂35～85重量部、(B)スチレンモノマー15～65重量部及び(C)アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体を(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して0.5～14重量部含有してなるビニルエステル樹脂組成物に関する。また、本発明は、このビニルエステル樹脂組成物において、前記(C)アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体が、一般式(1)

【化2】



※

(ただし、式中のRは、少なくとも4個がアクリルオキシ基またはメタクリルオキシ基で、残りのRはこれら以外の有機基および水酸基の1種または2種以上のうちから選ばれる基であり、nは、0～4の整数である)で表される化合物である上記のビニルエステル樹脂組成物に関する。

【0006】また本発明は、これらのビニルエステル樹脂組成物において、ハーゼン色数が130以下であるものに関する。さらに本発明は、これらのビニルエステル樹脂組成物に無機充填剤を含有させ、成形してなるノンゲルコート注型人造大理石に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるビニルエステル樹脂はエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるものである。この合成に用いられるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジグリジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ジブロビレングリコールジグリシルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシルエーテル等の多価アルコール類のグリシルエーテル類、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシルエステル、ジグリシルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシルエステル等のグリシルエステル類、テトラグリシルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシルm-キシレンジアミン、トリグリシルp-アミノフェノール、N,N-ジグリシルアニリン等のグリシルアミン類、1,3-ジグリシル-5,5-ジメチルヒダントイン、トリグリシルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、2,2',4,4'-テトラグリシドキシビフェニル、ジメチルビスフェノールCジグリシルエーテル、ビス- β -トリフルオロメチルジグリシルビスフェノールA、グリシルメタクリレート等があげられ、これらは1種または2種以上を使用することができる。

【0008】これらのエポキシ樹脂のうち、韌性、耐薬品性、耐熱性および淡色性のバランスの点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。またエポキシ樹脂のエポキシ当量は、エポキシ樹脂の種類により大きく

左右されるため特に制限はないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の場合、人造大理石樹脂混和物のハンドリング性、人造大理石の機械強度特性等のバランスの点から好ましくは170～1000g(eq)、より好ましくは300～500g(eq)の範囲とされる。これらのエポキシ樹脂の選択は、自由な着色を得るため、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂組成物が得られる範囲に限定される。本発明において、ハーゼン色数は、JSK 6901に準じて測定された値をいう。

【0009】ビニルエステル樹脂の合成に用いられる不飽和一塩基酸としては、例えはメタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、ヒドロキシエチルメタクリレートマレート、ヒドロキシエチルアクリレートマレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートマレート、ヒドロキシプロピルアクリレートマレート、モノメチルマレート、モノブロピルマレート、モノブチルマレート、モノ(2-エチルヘキシル)マレート、アクリル酸ダイマーなどがあげられ、これらは1種または2種以上を使用することができる。これらのうち、エポキシ樹脂との反応性、ビニルエステル樹脂の淡色性、硬化性、人造大理石の機械強度特性等の点から、メタクリル酸またはアクリル酸が好ましい。これらの不飽和一塩基酸の選択は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂組成物が得られる範囲に限定することが好ましい。

【0010】ビニルエステル樹脂は、上記のエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸を反応させて得られる。これらの配合比率に特に制限はないが、ビニルエステル樹脂組成物に適当な硬化性を与える点から、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し、不飽和一塩基酸0.7～1.3当量の範囲とするのが好ましい。ビニルエステル樹脂の合成には、エステル化反応を円滑にかつエステル化の副反応を少なくするためにエステル化反応触媒を使用することができる。この反応触媒には特に制限なく、例えは、ベンジルジメチルアミン、N,N'-ジメチルビペリジン、トリエチルアミン等の第3級アミン、塩化ベンザルコニウム等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、塩化リチウム等の金属塩等の公知の反応触媒を1種または2種以上を使用することができる。具体的には、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との種類と配合比率から、エステル化反応が円滑で、かつエステル化以外の副反応が少ない反応触媒の種類と量が選択されるが、特にビニルエステル樹脂の着色が小さいベンジルジメチルアミン、塩化ベンザルコニウム等が好ましい。これらのエステル化反応触媒の選択は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂組成物が得られる範囲に限定することが好ましい。

【0011】またビニルエステル樹脂の合成には、ゲル化を防止するために重合禁止剤を存在させることができる。この重合禁止剤としては、例えは2,6-ジターシ

ヤリブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-ターシャリブチルフェノール、2, 6-ジターシャリブチル-4-メチルフェノール等のフェノール類、バラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン、フェナンスラキノン、2, 5-ジフェニルバラベンゾキノン等のキノン類、トリハイドロキノン、ハイドロキノン、ターシャリブチルカテコール、モノターシャリブチルハイドロキノン、2, 5-ジターシャリブチルハイドロキノン等のハイドロキノン類、ナフテン酸銅等の有機銅塩等の公知の重合禁止剤を1種または2種以上を使用することができる。また、アセトアミジンアセテート等のアミジン類、フェニルヒドラジン塩酸塩等のヒドラジン類、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類を併用してもよい。これらのうち、ビニルエステル樹脂合成中のゲル化を防止する効果および人造大理石の硬化時の着色、熱水による変色を抑える効果を有する2, 6-ジターシャリブチル-4-メチルフェノール等のフェノール類が好ましい。またバラベンゾキノン、ナフトキノン等の着色度の大きい重合禁止剤は主成分としては用いずに着色しにくい重合禁止剤と併用して使用することが好ましい。

【0012】重合禁止剤の配合量に特に制限はないが、ビニルエステル樹脂合成中のゲル化を防止する効果および人造大理石の硬化時の着色、熱水による変色を抑える効果のバランスの点から、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との合計重量に対し、0.001~5重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~0.05重量%の範囲である。これらの重合禁止剤の選択は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂組成物が得られる範囲に限定することが好ましい。

【0013】またビニルエステル樹脂には、必要に応じて、グリシルメタクリレート、グリシルアクリレート等のエポキシ基を有する不飽和单量体、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和多塩基酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和多塩基酸無水物等の変性成分を加えてもよい。ビニルエステル樹脂製造工程における変性成分を加えるタイミングに特に制限はないが、変性効果を有效地に引き出すためおよびビニルエステル樹脂製造の効率からエステル化が適当に進んだ合成途中で変性成分を加えることが好ましい。変性成分は、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との総量に対して10重量%以下の量で使用することが好ましい。これらの変性成分の選択は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂組成物が得られる範囲に限定することが好ましい。

【0014】さらにビニルエステル樹脂の合成条件には特に制限はないが、仕込み順は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂を得るため、エポキシ樹脂、必要に応じて添加される重合禁止剤、不飽和一塩基酸、必要に応じて添加される反応触媒の順で仕込むことが好

ましい。合成温度は、合成中のゲル化を防ぎ短時間で反応を終えるため、好ましくは80~120°Cの範囲とされる。反応時間は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂を得るため、好ましくは3~10時間の範囲とされる。反応終了時の酸価は、ハーゼン色数が130以下のビニルエステル樹脂を得るため、およびビニルエステル樹脂組成物の硬化性、人造大理石の機械強度特性等から、1~20の範囲とするのが好ましい。

【0015】ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂(A)とスチレンモノマー(B)の配合割合は、ビニルエステル樹脂(A)が35~85重量%、好ましくは45~75重量%、より好ましくは50~65重量%の範囲とされ、スチレンモノマー(B)が15~65重量%、好ましくは25~55重量%、より好ましくは35~50重量%の範囲とされる。ビニルエステル樹脂の配合量が35重量%未満では硬化性が低下し、十分な耐溶剤性が得られず、また85重量%を超えると組成物の粘度が上昇し、ハンドリング性が悪化する。本発明において、スチレンモノマーの配合は、ハンドリング性に関する低粘度化、人造大理石の韌性において重要である。

【0016】本発明に用いられるアクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体(C)としては、トリメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールベンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペントメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等があげられる。これらは1種または2種以上を使用することができる。

【0017】これらのうちビニルエステル樹脂組成物の低収縮性と耐溶剤性のバランスから、トリメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテラアクリレート、ジペンタエリスリトールベンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレートが好ましい。

【0018】また、上記一般式(1)において、Rの少なくとも4個をアクリルオキシ基またはメタクリルオキシ基とする理由は、高い耐溶剤性を得るためにある。残りのRは、アクリルオキシ基またはメタクリルオキシ基以外の有機基または水酸基または水酸基の1種または2種以上の組み合わせであり、有機基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基があげられる。また式中のnを1~5の整数とするのは、5以上では粘度が上昇し、ハンドリング性が悪化するためである。

【0019】本発明のビニルエステル樹脂組成物は、上

記したビニルエステル樹脂（A）及びスチレンモノマー（B）の総量100重量部に、アクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体（C）を0.5～14重量部、好ましくは1～10重量部を含有させることにより得られる。このアクリル酸またはメタクリル酸の多官能エステル誘導体（B）の配合量が、0.5重量部未満では硬化性が低下し、十分な耐溶剤性が得られず、また14重量部を超えると粘度が上昇し、ハンドリング性が悪化する。また本発明のビニルエステル樹脂組成物には、ビニルエステル樹脂組成物の硬化特性および貯蔵安定性を調整するため、前述した重合禁止剤をビニルエステル樹脂組成物のハーゼン色数が130以下となる範囲で使用することができる。

【0020】本発明のビニルエステル樹脂組成物を用いてノンゲルコート人造大理石を製造する際には、無機充填剤が必須成分として使用される。この無機充填剤としては、例えば水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硝子粉末、クレー、タルク、石英粉末、粉碎石等が用いられ、これらは1種または2種以上を使用することができる。これらのうち、人造大理石の透明性が良好となることから水酸化アルミニウムまたは硝子粉末が好ましい。また無機充填剤はカッピング剤等で表面処理が施され、ビニルエステル樹脂組成物との塗れ性を向上させたものが好ましい。

【0021】無機充填剤の配合量は、無機充填剤の種類、平均粒径等により決定されるもので特に制限はないが、ビニルエステル樹脂組成物と無機充填剤を含む混和物（人造大理石樹脂混和物）のハンドリング性および人造大理石の透明性の点から、ビニルエステル樹脂組成物100重量部に対し、10～350重量部の範囲が好ましく、より好ましくは50～250重量部の範囲である。人造大理石用樹脂混和物は、そのまま加熱するだけでも硬化し、人造大理石とすることが可能であるが、硬化触媒として有機過酸化物等を使用して、適宜、短時間で必要な硬化度を得ることが好ましい。

【0022】有機過酸化物としては、メチルエチルケトンバーオキシド、メチルイソブチルケトンバーオキシド、シクロヘキサンバーオキシド等のケトンバーオキシド類、ベンゾイルバーオキシド、イソブチルバーオキシド等のジアシルバーオキシド類、クメンハイドロバーオキシド、t-ブチルハイドロバーオキシド等のハイドロバーオキシド類、ジクミルバーオキシド、ジ-t-ブチルバーオキシド等のジアルキルバーオキシド類、1,1-ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ジ-(t-ブチルバーオキシ)-ブタン等のバーオキシケタール類、t-ブチルバーベンゾエイト、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサンエート、t-アミルバーオキシ-2-エチルヘキサンエート、t-ヘキシリバーオキシ-2-エチルヘキサンエート、2,4,4-トリメチルベンチルバーオ

キシ-2-エチルヘキサンエート等のアルキルバーエステル類、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネイト、t-ブチルバーオキシソブチルカーボネイト等のバーカーバオネイト類等があげられ、これらを用いて加熱硬化を行なうことができる。これら有機過酸化物は、1種または2種以上を使用することができる。また、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等の金属塩類とメチルエチルケトンバーオキシド等のケトンバーオキシド類とを併用したり、N,N-ジメチルアニリン等の芳香族3級アミン類とベンゾイルバーオキシド等のジアシルバーオキシド類とを併用することにより、常温での硬化も可能となる。

【0023】有機過酸化物の種類と使用量は、人造大理石樹脂混和物の硬化温度、硬化時間等の硬化条件により選択され特に制限はないが、良好な硬化度を得るために、ビニルエステル樹脂組成物の100重量部に対し、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～2重量部の範囲とされる。人造大理石用樹脂混和物の硬化温度、硬化時間等の硬化条件は、使用する有機過酸化物の種類と使用量により選択される。この際には硬化性を調整するために、上述した重合禁止剤、硬化促進剤、硬化助促進剤を必要に応じて用いてよい。

【0024】またノンゲルコート注型人造大理石を製造するに際し、ビニルエステル樹脂組成物および無機充填剤の必須成分以外に、必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、無機系および有機系の繊維基材、消泡剤、内部離型剤、熱可塑性樹脂等の低収縮剤等の添加成分を加えてよい。ビニルエステル樹脂組成物と無機充填剤を含有する人造大理石樹脂混和物の調合方法には特に制限はないが、均一に混合するため、例えば攪拌機、ニーダー、ロールミル、スクリュウ押出式混練機等の装置を用いることが好ましい。混合の際には、摩擦熱で混和物がゲル化しないように注意する。この人造大理石混和物は、硬化する前に減圧等により混合の際に巻き込んだ空気を充分脱泡することが、硬化性、透明性、耐熱性の点から好ましい。

【0025】ノンゲルコート注型人造大理石の成形方法には、ゲルコートの塗布を必要としない以外は公知の方法が採用されるが、硬化工程において、硬化収縮による成型品の型離れを避けるために、硬化収縮に追従するよう圧力を加えたり、上型と下型に適宜温度差を付けたりすることが好ましい。また、成型品に強度を持たすため補強材や、模様付けのため材料を型内にいれて、人造大理石樹脂混和物を注型成形すること等の工夫をしてよい。

【0026】
【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。なお、例中のビニルエステル樹脂組成物の粘度、ハーゼン色数、高温硬化特性は、JIS K 6901に準じ

て測定した。

【0027】また、ノンゲルコート注型人造大理石の特性（黄色性、着色性、初期光沢および耐アセトン性）は、50mm×50mmに切り出した試験片を用いて以下のようにして測定した。

(1) 着色性：試験片の裏面を白色にし、JIS K 7105に準じて測定した。

(2) 着色性：外観を目視観察して、純白に近いものを良好、黄色味がかった白を劣るとした。

$$\text{光沢保持率} (\%) = (\text{浸漬後の光沢} / \text{浸漬前の光沢}) \times 100$$

【0028】実施例1

(1) 加熱装置、温度計および攪拌機を取りつけた2リットル四つ口フ拉斯コにエポミックR140(ビスフェノールA系エポキシ樹脂、三井石油化学工業(株)商品名)90gおよびエポミックR301(ビスフェノールA系エポキシ樹脂、三井石油化学工業(株)商品名)91.5gを仕込み、100°Cに昇温する。その後、2、6-ジターシャリブチル-4-メチルフェノール3.0gを仕込み、続いてメタクリル酸195gを仕込みよく攪拌した後、反応触媒として塩化ベンザルコニウム3.5gを仕込み、さらに120°Cに昇温して酸価20まで反応させ、得られたビニルエステル樹脂60重量部にスチレンモノマー40重量部を加え攪拌機の回転数300rpmで攪拌しながら完全に溶解させてビニルエステル樹脂組成物VE-Aを得た。さらにVE-A100重量部に対しジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート3重量部を加え攪拌機の回転数300rpmで10分攪拌してハーゼン色数が60のビニルエステル樹脂組成物VE-Bを得た。得られたVE-Bの特性を表1に示す。

【0029】(2) VE-B100重量部に、水酸化アルミニウムHBT-320(昭和電工(株)製)200重量部、着色剤PCNOG264WHITE(東京インキ(株)製)1.8重量部、硬化触媒としてビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネイト0.5重量部およびt-ヘキシルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5重量部を加えて攪拌機の回転数600rpmで20分間攪拌し、減圧脱泡した後、この混和物を、厚み8mmになるようスペーサーをいれた30mm×30mmの加熱装置を備えた金型に流し込み、110°Cで30分間硬化させてノンゲルコート注型人造大理石M-Aを得た。この特性を表2に示す。

【0030】実施例2

(1) 実施例1(1)と同様の装置にエポミックR140を90gおよびエポミックR301を91.5g仕込み、100°Cに昇温する。その後、ハイドロキノン0.3gを仕込み、続いてメタクリル酸195gを仕込みよく攪拌した後、反応触媒として塩化ベンザルコニウム3.5gを仕込み、さらに120°Cに昇温して酸価20まで反応させ、得られたビニルエステル樹脂60重量部にスチレンモノマー40重量部を加え攪拌機の回転数300rpmで攪拌しながら完全に溶解させてビニルエステル樹脂組成物VE-Eを得た。さらにVE-E100重量部に対しジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート3重量部を加え攪拌機の回転数300rpmで10分攪拌して、ハーゼン色数が200のビニルエステル樹脂組成物VE-Fを得た。得られたVE-Fの特性を表1に示す。次に実施例1(2)において、VE-Bの代わりにVE-Fを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてノンゲルコート注型人造大理石M-Eを得た。この特性を表2に示す。

* (3) 初期光沢：60°光線反射率をJIS K 7105に準じて測定した。

(4) 耐アセトン性：小宗化学薬品(株)製、試薬一級アセトンに試験片を全面浸漬し、60秒、600秒、1200秒で取り出し、空気乾燥させた後、60°光線反射率(光沢)をJIS K 7105に準じて測定し、浸漬前と浸漬後の光沢から下式により光沢保持率を算出して評価した。

【数1】

0.0 rpmで攪拌しながら完全に溶解させてビニルエステル樹脂組成物VE-Cを得た。さらにVE-C100重量部に対しジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート3重量部を加え攪拌機の回転数300 rpmで10分攪拌して、ハーゼン色数が90のビニルエステル樹脂組成物VE-Dを得た。ここで得られたVE-Dの特性を表1に示す。次に実施例1(2)において、VE-Bの代わりにVE-Dを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてノンゲルコート注型人造大理石M-Bを得た。この特性を表2に示す。

【0031】比較例1

実施例1(2)でVE-Bの代わりに実施例1(1)で得たVE-Aを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてノンゲルコート注型人造大理石M-Cを得た。VE-AおよびM-Cの特性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0032】比較例2

実施例1(2)でVE-Bの代わりに実施例2で得たVE-Cを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてノンゲルコート注型人造大理石M-Dを得た。VE-CおよびM-Dの特性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0033】比較例3

実施例1(1)と同様な装置にエポミックR140を90gおよびエポミックR301を91.5g仕込み、100°Cに昇温する。その後、ナフトキノン0.3gを仕込み、続いてメタクリル酸195gを仕込みよく攪拌した後、反応触媒として塩化ベンザルコニウム3.5gを仕込み、さらに120°Cに昇温して酸価20まで反応させ、得られたビニルエステル樹脂60重量部にスチレンモノマー40重量部を加え攪拌機の回転数300 rpmで攪拌しながら完全に溶解させてビニルエステル樹脂組成物VE-Eを得た。さらにVE-E100重量部に対しジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート3重量部を加え攪拌機の回転数300 rpmで10分攪拌して、ハーゼン色数が200のビニルエステル樹脂組成物VE-Fを得た。得られたVE-Fの特性を表1に示す。次に実施例1(2)において、VE-Bの代わりにVE-Fを用いた以外は、実施例1(2)と同様にしてノンゲルコート注型人造大理石M-Eを得た。この特性を表2に示す。

[0034]

* * [表1]
表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ビニルエステル樹脂組成物	VE-B	VE-D	VE-A	VE-C	VE-F	
特性	粘度 (Pa·s)	0.43	0.41	0.40	0.39	0.42
	ハーゼン色数	60	90	50	90	200
	高溫硬化特性	ゲル化時間 (分)	1.6	1.8	1.7	2.0
	最小硬化時間 (分)	2.9	3.3	3.1	3.6	2.9
	最高発熱温度 (°C)	189	202	172	180	192

* ただし、高温硬化特性を測定する場合、硬化触媒としては、全量ビス(4-ト-ブチルシクロヘキシリバーオキシジカルボネイト)を使用した。その使用量は、上記の樹脂組成物(VE-A~D、F)100重量部に対して1.0重量部とした。

[0035]

* * [表2]
表 2

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ノンゲルコート人造大理石	M-A	M-B	M-C	M-D	M-E	
人造大理石の特性	黄色度	4.5	7.6	4.1	7.2	14.5
	着色性	良好	良好	良好	良好	劣る
	初期光沢	94	93	96	94	95
	耐アセトン性 (光沢保持率、%)	60秒浸漬後 97.9	97.8	83.3	83.0	96.8
	600秒浸漬後 96.8	96.8	79.2	78.7	94.7	
	1200秒浸漬後 94.7	93.5	78.1	76.6	91.6	

[0036] 表2から、本発明のビニルエステル樹脂組成物を用いて製造したノンゲルコート注型人造大理石は、着色性および耐溶剤性に優れていることが示される。

[0037]

【発明の効果】請求項1および2に記載のビニルエステル樹脂組成物は、硬化性が良好で、低粘度であるため、無機充填剤を含む人造大理石樹脂混和物のハンドリング性が良好である。また、アセトンに代表される高い溶解★

★能力および膨潤能力を持つ有機溶剤にも、表面光沢の低下等の劣化を抑える高い耐溶剤性を示す。請求項3に記載のビニルエステル樹脂組成物は、上記の効果に加え、30 淡色であることから、着色性が良好で、自由に着色できる。請求項4に記載のノンゲルコート注型人造大理石は、上記のビニルエステル樹脂組成物に対応した優れた効果を有し、特に高い耐溶剤性と自由な着色性が両立可能な人造大理石である。

フロントページの続き

(51)Int.CI. *

識別記号

F I

C 0 8 K 5/01

C 0 8 K 5/01

// C 0 4 B 111:54

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251499
(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.CI. C08L 67/06
C04B 26/06
C08G 59/14
C08G 59/42
C08K 3/00
C08K 5/01
// C04B111:54

(21)Application number : 09-059089 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 13.03.1997 (72)Inventor : GO YUTAKA
IZUMI HIROFUMI

(54) VINYL ESTER RESIN COMPOSITION AND NONGEL-COATED CAST ARTIFICIAL MARBLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vinyl ester resin compsn. which, when compared with a conventional one, has a high solvent resistance and hardly undergoes degradations such as the decrease in surface gloss due to an org. solvent, typified by acetone, having a high dissolving power in a process for producing a nongel-coated cast artificial marble and to provide a nongel-coated cast artificial marble produced from the same.

SOLUTION: This compsn. contains 35-85 pts.wt. vinyl ester resin (A) obtd. by reacting an epoxy resin and an unsatd. monobasic acid, 15-65 pts.wt. styrene monomer (B), and 0.5-14 pts.wt. (based on 100 pts.wt. sum of ingredients A and B) polyfunctional ester deriv. of acrylic or methacrylic acid. The nongel-coated cast artificial marble is obtd. by incorporating an inorg. filler into the compsn. followed by molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

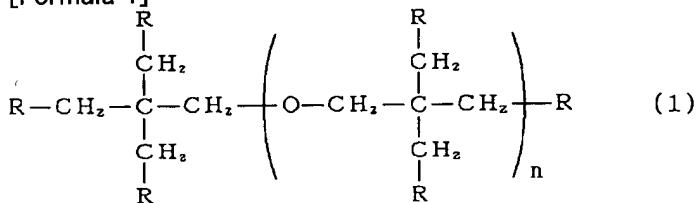
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vinyl-ester-resin constituent which comes to carry out 0.5-14 weight section content of the polyfunctional ester derivative of the vinyl ester resin 35 which an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid are made to react, and is obtained - 85 weight sections, a styrene monomer 15 - 65 weight sections and the (C) acrylic acid, or a methacrylic acid to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component.

[Claim 2] The polyfunctional ester derivative of the aforementioned (C) acrylic acid or a methacrylic acid is a general formula (1).

[Formula 1]



It is the vinyl-ester-resin constituent according to claim 1 which is a compound expressed with (however, at least four pieces of R in a formula are an acrylic oxy-radical or a metacryloxy radical, the remaining R is a radical chosen from one sort of organic radicals other than these, and a hydroxyl group, or two sorts or more of inside, and n is the integer of 0-4).

[Claim 3] The vinyl-ester-resin constituent according to claim 1 or 2 whose HAZEN color number is 130 or less.

[Claim 4] Non gel coat casting artificial marble which makes contain it and comes to fabricate an inorganic bulking agent to one of vinyl-ester-resin constituents according to claim 1 to 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and JCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the non gel coat artificial marble manufactured using a vinyl-ester-resin constituent and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the commercial scene of artificial marble was increasing, the conventional vinyl-ester-resin constituent was seldom used for the artificial marble application as which free coloring nature is required from the reason whenever [resin coloring] is large. However, in recent years, as it is in the page 224 of the work edited by the Chemical Daily issue and vinyl-ester-resin study group, and vinyl ester resin, a light color vinyl-ester-resin constituent is developed, and it came to be applied also to artificial marble. Taking advantage of the thermal resistance, the outstanding hot water resistance, and the outstanding mechanical strength which a vinyl-ester-resin constituent has, the non gel cast-molding method is adopted as manufacture of these artificial marble. However, although high enduranc is demanded as manufacture of artificial marble in recent years, in the artificial marble using the conventional vinyl-ester-resin constituent, degradation of the fall of surface gloss to the organic solvent which has the high melting capacity represented by the acetone and swelling capacity etc. was not avoided.

[0003] On the other hand, the constituent which combined the polyhydric-alcohol ester of an acrylic acid or a methacrylic acid and an aromatic series mono-vinyl compound with vinyl ester resin is indicated by JP.5-32744.A. However, this constituent was a gel-coat-resin constituent for raising thermal resistance and hot water resistance, and when this constituent was used as a non gel-coat-resin constituent, it had the problem that it was incompatible in high solvent resistance and free coloring nature.

[0004]

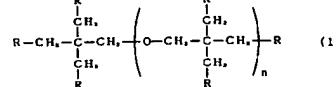
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In case invention according to claim 1 to 2 manufactures non gel coat casting artificial marble, compared with the conventional vinyl-ester-resin constituent, there is little degradation of the fall of surface gloss to the organic solvent which has the high melting capacity represented by the acetone and swelling capacity etc., and it offers the vinyl-ester-resin constituent which has high solvent resistance. Invention according to claim 3 offers the vinyl-ester-resin constituent which has still more nearly free coloring nature. Invention according to claim 4 offers the non gel coat casting artificial marble manufactured using the above-mentioned vinyl-ester-resin constituent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the vinyl-ester-resin constituent which comes to carry out 0.5-14 weight section content of the polyfunctional ester derivative of the vinyl ester resin 35 which the (A) epoxy resin and a partial saturation monobasic acid are made to react, and is obtained - 85 weight sections, the (B) styrene monomer 15 - 65 weight sections and the (C) acrylic acid, or a methacrylic acid to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component. Moreover, for this invention, it sets to thin vinyl-ester-resin constituent, and the polyfunctional ester derivative of the aforementioned (C) acrylic

acid or a methacrylic acid is a general formula (1).

[Formula 2]



It is related with the above-mentioned vinyl-ester-resin constituent which is a compound expressed with (however, at least four pieces of R in a formula are an acrylic oxy-radical or a metacryloxy radical, the remaining R is a radical chosen from one sort of organic radicals other than these, and a hydroxyl group, or two sorts or more of inside, and n is the integer of 0-4).

[0006] Moreover, this invention relates to that whose HAZEN color number is 130 or less in these vinyl-ester-resin constituents. Furthermore, this invention relates to the non gel coat casting artificial marble which makes contain it and comes to fabricate an inorganic bulking agent to these vinyl-ester-resin constituents.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The vinyl ester resin used for this invention makes an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid react, and is obtained. As an epoxy resin used for this composition For example, the bisphenol A mold epoxy resin, the bisphenol A D mold epoxy resin, A bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, Bisphenol mold epoxy resins, such as diglycidyl ether of the alkylene oxide addition product of bisphenol A, A phenol novolak mold epoxy resin, a bisphenol novolak mold epoxy resin, Novolak mold epoxy resins, such as a naphthalene novolak mold epoxy resin and a cresol novolak mold epoxy resin, The glycidylethers of polyhydric alcohol, such as dipropylene glycol diglycidyl ether and trimethylolpropane triglycidyl ether, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, Cycloaliphatic epoxy resin, such as 1-epoxy ethyl -3 and 4-epoxy cyclohexane, Phthalic-acid diglycidyl ester, tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester, Glycidyl ester, such as a diglycidyl p-oxybenzoic acid and dimer glycidyl ether Tetraglycidyl ether diamino diphenylmethane, tetraglycidyl ether meta xylenediamine, Glycidyl amines, such as triglycidyl para aminophenol, N, and N-diglycidyl aralline, Heterocyclic type epoxy resins, such as 1, 3-diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, and triglycidyl isocyanurate, A 2, 2, 4, and 4'-tetra-glycidoxo biphenyl, dimethyl bisphenol C diglycidyl ether, Screw-be-tetrafluoromethyl diglycidyl bisphenol A, glycidyl methacrylate, etc. are raised, and these can use one sort or two sorts or more.

[0008] The point of the balance of toughness, chemical resistance, thermal resistance, and hypochromicity to the bisphenol A mold epoxy resin is desirable among these epoxy resins. Moreover, although there is especially no limit since the weight per epoxy equivalent of an epoxy resin is greatly influenced by the class of epoxy resin, in the case of the bisphenol A mold epoxy resin, are preferably taken for the range of 300 - 500 g/eq, 170 to 1000 g/eq from the point of balance, such as the handling nature of artificial marble resin admixture, and the machine strength property of artificial marble. Selection of these epoxy resins is limited to the range in which 130 or less vinyl-ester-resin constituent is obtained for the HAZEN color number in order to obtain free coloring nature. Setting to this invention, the HAZEN color number is JIS. K The value measured according to 6901 is said.

[0009] As a partial saturation monobasic acid used for composition of vinyl ester resin, a methacrylic acid, an acrylic acid, a crotonic acid, cinnamic acid, a sorbic acid, hydroxymethylacrylate malate, hydroxymethyl acrylate malate, hydroxypropyl methacrylate malate, hydroxypropyl acrylate malate, monomethylmalate, monopropyl malate, monobutyl malate, monochromic (2-ethylhexyl) malate, an acrylic-acid dimer, etc. are raised, for example, and these can use one sort or two sorts or more. A point to a methacrylic acid or acrylic acids, such as reactivity with an epoxy resin, the hypochromicity of vinyl ester resin, hardenability, and the

machine strength property of artificial marble, are [among these] desirable. As for selection of these partial saturation monobasic acids, it is desirable that the HAZEN color number limits to the range in which 130 or less vinyl-ester-resin constituent is obtained.

[0010] Vinyl ester resin makes an above-mentioned epoxy resin and an above-mentioned partial saturation monobasic acid react, and is obtained. Although there is especially no limit in these rates of a compounding ratio, it is desirable to consider as the range of 0.7-1.3Eq of partial saturation monobasic acids from the point of giving the suitable hardenability for a vinyl-ester-resin constituent, to 1Eq of epoxy groups of an epoxy resin. In order to lessen side reaction of esterification smoothly [esterification reaction], an esterification reaction catalyst can be used for composition of vinyl ester resin. There is especially no limit in this reaction catalyst, for example, one sort or two sorts or more can be used for well-known reaction catalysts, such as metal salts, such as phosphines, such as quaternary ammonium salt, such as tertiary amine, such as a benzyl dimethylamine, and triphenyl phosphine, and triethylamine, and a benzalkonium chloride, and triphenyl phosphine, and a lithium chloride. Although the class and amount of a reaction catalyst with little side reaction other than esterification are chosen from the class and the rate of a compounding ratio of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid smoothly [an esterification reaction], specifically, benzyl dimethylamine especially with small coloring of vinyl ester resin, a benzalkonium chloride, etc. are desirable. As for selection of these esterification reaction catalysts, it is desirable that the HAZEN color number limits to the range in which 130 or less vinyl-ester-resin constituent is obtained.

[0011] Moreover, in order to prevent gelation, polymerization inhibitor can be made to exist in composition of vinyl ester resin. As this polymerization inhibitor, for example 2, 6-di-tertiary-butyl phenol, Phenols, such as 2, 4-dimethyl-6-tertiarybutyl phenol, 2, and 6-di-tertiary-butyl-4-methyl phenol, Paraben ZOKINON, a torr quinone, a naphthoquinone, a phenan surra quinone, Quinones, such as 2 and 5-diphenyl paraben ZOKINON, a TORIHADORO quinone, One sort or two sorts or more can be used for well-known polymerization inhibitor, such as organic copper salt, such as hydroquinone, such as hydroquinone, tertiaributyl cathechol, mono-tertiarybutyl hydroquinone, 2, and 5-di-tertiary-butyl hydroquinone, and copper naphthenate. Moreover, quaternary ammonium salt, such as hydrazines, such as amidines, such as acetamide acetate, and a phenylhydrazine hydrochloride, and trimethyl benzyl ammoniumchloride, may be used together. Phenols, such as 2 which has effectiveness of suppressing coloring [at the time of hardening of the effectiveness and the artificial marble which prevent the gelation under vinyl-ester-resin composition], and discoloration by hot water among these, and 6-di-tertiary-butyl-4-methyl phenol, are desirable. Moreover, as for the large polymerization inhibitor of whenever [coloring / paraben ZOKINON, a naphthoquinone, etc.], it is desirable to use it, using together with the polymerization inhibitor which is hard to color, without using as a principal component.

[0012] Although there is especially no limit in the loadings of polymerization inhibitor, from the point of the balance of effectiveness which suppresses the coloring at the time of hardening of the effectiveness and the artificial marble which prevent the gelation under vinyl-ester-resin composition, and discoloration by hot water, 0.001 - 5% of the weight of the range is desirable to the sum total weight of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, and it is 0.01 - 0.05% of the weight of the range more preferably. As for selection of these polymerization inhibitor, it is desirable that the HAZEN color number limits to the range in which 130 or less vinyl-ester-resin constituent is obtained.

[0013] Moreover, denaturation components, such as alpha, such as partial saturation polybasic acid, such as a partial saturation monomer which has epoxy groups, such as glycidyl methacrylate and glycidyl acrylate, a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, a maleic anhydride, and itaconic acid anhydride, and beta-partial saturation polybasic acid anhydride, may be added to vinyl ester resin if needed. Although there is especially no limit in the timing which adds the denaturation component in a vinyl-ester-resin production process, in order to pull out the denaturation effectiveness effectively, it is in the middle of the composition to which esterification progressed suitably from the effectiveness of vinyl-ester-resin manufacture, and it is desirable to add a denaturation component. As for a denaturation component, it is desirable to

use it in 10 or less % of the weight of an amount to the total amount of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid. As for selection of these denaturation components, it is desirable that the HAZEN color number limits to the range in which 130 or less vinyl-ester-resin constituent is obtained.

[0014] Although there is furthermore especially no limit in the synthetic conditions of vinyl ester resin, in order that the HAZEN color number may obtain 130 or less vinyl ester resin, as for the order of preparation, it is desirable to teach in order of an epoxy resin, the polymerization inhibitor added if needed, a partial saturation monobasic acid, and the reaction catalyst added if needed. In order that synthetic temperature may prevent the gelation under composition and may finish a reaction for a short time, let it preferably be the range of 80-120 degrees C. In order that the HAZEN color number may obtain 130 or less vinyl ester resin, let reaction time preferably be the range of 3 - 10 hours. In order that the HAZEN color number may obtain 130 or less vinyl ester resin, as for the acid number at the time of reaction termination, it is desirable to consider as the range of 1-20 from the hardenability of a vinyl-ester-resin constituent, the machine strength property of artificial marble, etc.

[0015] Vinyl ester resin (A) is more preferably made into 50 - 65% of the weight of the range 45 to 75% of the weight 35 to 85% of the weight, and, as for the vinyl ester resin (A) of a vinyl-ester-resin constituent, and the blending ratio of coal of a styrene monomer (B), let a styrene monomer (B) more preferably be 35 - 50% of the weight of the range 25 to 55% of the weight 15 to 65% of the weight. If hardenability falls [the loadings of vinyl ester resin] at less than 35% of the weight, and sufficient solvent resistance is not acquired and it exceeds 85% of the weight, the viscosity of a constituent will rise and handling nature will get worse. In this invention, combination of a styrene monomer is important in the toughness of hypoviscosity-izing about handling nature, and artificial marble.

[0016] As a polyfunctional ester derivative (C) of the acrylic acid used for this invention, or a methacrylic acid 3-trimethylolmethane thoria chestnut rate, pentaerythritol tetracrylate, Dipentaerythritol tetracrylate, dipentaerythritol pentacrylate, Dipentaerythritol hexacrylate, trimethylolmethane trimethacrylate, Pentaerythritol tetra-methacrylate, dipentaerythritol tetra-methacrylate, dipentaerythritol pentamethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, etc. are raised. These can use one sort or two sorts or more.

[0017] The trimethylolmethane thoria chestnut rate from the balance of the low shrinkage characteristics of a vinyl-ester-resin constituent and solvent resistance, pentaerythritol tetracrylate, dipentaerythritol tetracrylate, dipentaerythritol pentacrylate, dipentaerythritol hexacrylate, and trimethylolmethane trimethacrylate are [among these] desirable.

[0018] Moreover, in the above-mentioned general formula (1), the reason for making at least four of R into an acrylic oxy-radical or a metacryloxy radical is for acquiring high solvent resistance. The remaining R is one sort or two sorts or more of combination of organic radicals other than an acrylic oxy-radical or a metacryloxy radical, a hydroxyl group, or a hydroxyl group, and alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, are raised as an organic radical. Moreover, let n in a formula be the integer of 1-5 for viscosity rising and handling nature getting worse five or more.

[0019] The vinyl-ester-resin constituent of this invention is obtained by the above-mentioned vinyl ester resin (A) and the total amount 100 weight section of a styrene monomer (B) in the polyfunctional ester derivative (C) of an acrylic acid or a methacrylic acid 0.5 - 14 weight section and by making 1 - 10 weight section contain preferably. If hardenability falls [the loadings of the polyfunctional ester derivative (B) of this acrylic acid or a methacrylic acid] under in the 0.5 weight sections, and sufficient solvent resistance is not acquired and 14 weight sections are exceeded, viscosity will rise and handling nature will get worse. Moreover, since the hardening property and storage stability of a vinyl-ester-resin constituent are adjusted, the polymerization inhibitor mentioned above can be used for the vinyl-ester-resin constituent of this invention in the range in which the HAZEN color number of a vinyl-ester-resin constituent becomes 130 or less.

[0020] In case non gel coat artificial marble is manufactured using the vinyl-ester-resin constituent of this invention, an inorganic bulking agent is used as an indispensable component.

As this inorganic bulking agent, an aluminum hydroxide, an aluminum oxide, a calcium carbonate, glass powder, clay, talc, quartz powder, a grinding stone, etc. are used, for example, and these can use one sort or two sorts or more. Since the transparency of artificial marble becomes good among these, an aluminum hydroxide or glass powder is desirable. Moreover, surface preparation is performed by a coupling agent etc. and the thing of an inorganic bulking agent with a vinyl-ester-resin constituent which it was smeared [thing] and raised the sex is desirable.

[0021] Although the loadings of an inorganic bulking agent are determined by the class of inorganic bulking agent, the mean diameter, etc. and there is especially no limit, from the point of the handling nature of a vinyl-ester-resin constituent and the admixture (artificial marble resin admixture) containing an inorganic bulking agent, and the transparency of artificial marble, the range of the 10 ~ 350 weight section is desirable to the vinyl-ester-resin constituent 100 weight section, and it is the range of the 50 ~ 250 weight section more preferably. Although heating as it is can also harden the resin admixture for artificial marble and it can be made into artificial marble, it is desirable to use organic peroxide etc. as a curing catalyst and to obtain whenever [required hardening] suitably for a short time.

[0022] As organic peroxide, methyl-ethyl-ketone peroxide, methyl-isobutyl-ketone peroxide. Ketone peroxide, such as cyclohexanone peroxide, benzoyl peroxide. Diacyl peroxide, such as isobutyl peroxide, cumene hydro peroxide. Hydro peroxide, such as t-butyl hydro peroxide, JIKUMIRU peroxide. Dialkyl peroxide [such as G-t-butyl peroxide, J, I, and 1-G tert-butyl peroxide], 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexanone. Peroxy ketals, such as 2 and 2-G (t-butyl peroxide)-butane t-butyl per carbonate, t-butylperoxy-2-ethylhexanoate (t-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy-2-ethylhexanoate). Par carbonate, such as screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate and t-butyl PAKISHISO butyl carbonate, is raised, and heat hardening can be performed using these. One sort or two sorts or more can be used for these organic peroxide. Moreover, hardening in ordinary temperature is also attained by using together metal salts, such as naphthenic-acid cobalt and octenate cobalt, and ketone peroxide, such as methyl-ethyl-ketone peroxide, or using together aromatic series tertiary amine, such as N,N-dimethylamine, and diacyl peroxide, such as benzoyl peroxide.

[0023] although the class and the amount of the organic peroxide used are chosen by hardening conditions, such as curing temperature of artificial marble resin admixture, and the setting time, and there is especially no limit, in order to obtain whenever [good hardening] — the 100 weight sections of a vinyl-ester-resin constituent — receding — desirable — 0.1 ~ 5 weight section — it considers as the range of 0.5 ~ 2 weight section more preferably. Hardening conditions, such as curing temperature of the resin admixture for artificial marble and the setting time, are chosen by the class and the amount of the organic peroxide used to be used. In this case, in order to adjust hardenability, the polymerization inhibitor mentioned above, a hardening accelerator, and a hardening assistant accelerator may be used if needed.

[0024] Moreover, it faces manufacturing non gel coat casting artificial marble, and addition components, such as low contraction agents, such as a fiber base material of a coloring agent, an ultraviolet ray absorbent, an inorganic system, and an organic system, a defoaming agent, an internal release agent, and thermoplastics, may be added if needed in addition to the indispensable component of a vinyl-ester-resin constituent and an inorganic bulking agent. Although there is especially no limit in the preparation approach of a vinyl-ester-resin constituent and the artificial marble resin admixture containing an inorganic bulking agent, in order to mix to homogeneity, it is desirable to use equipments, such as an agitator, a kneader, a roll mill, and a screw extrusion type kneading machine. In the case of mixing, it takes care that admixture does not get with frictional heat. As for this artificial marble admixture, it is desirable from the point of hardenability, transparency, and hot water resistance to carry out degassing of the air involved in with reduced pressure etc. on the occasion of mixing enough, before hardening.

[0025] Although a well-known approach is adopted as the shaping approach of non gel coat casting artificial marble except not needing spreading of a gel coat, in order to avoid die releasing of the cast by hardening contraction, in a hardening process, it is desirable to apply a pressure

or to distinguish between a punch and female mold suitably so that hardening contraction may be followed. Moreover, in order to give reinforcement to a cast, you may devise reinforcing materials, paying an ingredient in a mold for encaustic attachment, and carrying out cast molding of the artificial marble resin admixture, etc.

[0026]

[Example] Next, this invention is not restricted by this although an example explains this invention concretely. In addition, the viscosity of the vinyl-ester-resin constituent in an example, the HAZEN color number, and an elevated-temperature hardening property are JIS. K It measured according to 6901.

[0027] Moreover, using the test piece cut down to 50mm×50mm, the property (yellow nature, coloring nature, initial gloss, and acetone-proof nature) of non gel coat casting artificial marble is the following, and was made and measured.

(1) Coloring nature : make the rear face of a test piece into white, and it is JIS. K It measured according to 7105.

(2) Coloring nature : visual observation of the appearance was carried out and it was presupposed that it is inferior of the white in which fitness and the yellow taste cut the near thing snow-white.

(3) Initial gloss : it is JIS about 60-degree beam-of-light reflection factor. K It measured according to 7105.

(4) Acetone-proof nature : it is JIS about 60-degree beam-of-light reflection factor (gloss) after having immersed the test piece in the KOSO CHEMICAL CO. LTD. make and a reagent first class acetone completely, taking out in 60 seconds, 600 seconds, and 1200 seconds and carrying out an air-drying. K It measured according to 7105, and from the gloss immersion before and after immersion, gloss retention was computed by the bottom type and it evaluated.

[Equation 1] $\text{光沢保持率} (\%) = \frac{\text{初期光沢}}{\text{最終光沢}} \times 100$

[0028] EPO MIKKU R140 (bisphenol A system epoxy resin, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. trade name) 90g and EPO MIKKU R301 (bisphenol A system epoxy resin, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. trade name) 915g are taught to the 2L 4 opening flask furnished with example 1 (1) heating apparatus, a thermometer, and an agitator, and a temperature up is carried out to 100 degrees C. Then, 2 and 6-di-tertiary-butyl-4-methyl phenol 3.0g was taught, after having continued, being easy to prepare 195g of methacrylic acids and stirring them, taught 3.5g of benzalkonium chlorides as a reaction catalyst, carried out the temperature up to 120 more degrees C, and it was made to react to the acid number 20, and having added the styrene monomer 40 weight section to the obtained vinyl-ester-resin 60 weight section, and stirring by engine-speed 300rpm of an agitator, it was made to dissolve completely and vinyl-ester-resin constituent VE-A was obtained. Furthermore, the dipentaerythritol hexamethacrylate 3 weight section was added to the VE-C100 weight section, it stirred by engine-speed 300rpm of an agitator for 10 minutes, and the HAZEN color number obtained vinyl-ester-resin constituent VE-D of 90. The property of VE-D obtained here is shown in Table 1. Next, in the example 1 (2), non gel coat casting artificial marble M-B was obtained like the example 1 (2) except having used VE-D instead of VE-B. This property is shown in Table 2.

[0029] In the VE-B100 weight section, (2) The aluminum-hydroxide HBT-320 (Showa Denko K.K. make) 1.8 weight section. The coloring agent PONOC204WHITE(Tokyo Printing Ink Mfg. Co., Ltd. make) 1.8 weight section. Add the screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate 0.5 weight section and the t-hexyl peroxy-2-ethylhexanoate 0.5 weight section as a curing catalyst, stir for 20 minutes by rotational frequency 600rpm of an agitator, and after carrying out reduced pressure degassing, this admixture Slushed into the metal mold equipped with the 30mm×30mm heating apparatus into which the spacer was put so that it might become the thickness of 8mm, and it was made to harden for 30 minutes at 110 degrees C, and non gel coat casting artificial marble M-A was obtained. This property is shown in Table 2.

[0030] 90g and 915g of EPO MIKKU R301 are taught to the same equipment as the example 2 (1) example 1 (1), and the temperature up of EPO MIKKU R140 is carried out to it at 100 degrees C. Then, hydroquinone 0.3g was taught, after having continued, being easy to prepare 195g of methacrylic acids and stirring them, taught 3.5g of benzalkonium chlorides as a reaction catalyst, carried out the temperature up to 120 more degrees C, and it was made to react to the acid number 20, and having added the styrene monomer 40 weight section to the obtained vinyl-ester-resin 60 weight section, and stirring by engine-speed 300rpm of an agitator, it was made to dissolve completely and vinyl-ester-resin constituent VE-E was obtained.

[0031] Non gel coat casting artificial marble M-C was obtained like the example 1 (2) in the example of comparison 1 example 1 (2) except having used VE-A obtained in the example 1 (1) instead of VE-B. The property of VE-A and M-C is shown in Table 1 and 2, respectively.

[0032] Non gel coat casting artificial marble M-D was obtained like the example 1 (2) in the example of comparison 2 example 1 (2) except having used VE-C obtained in the example 2 instead of VE-B. The property of VE-C and M-D is shown in Table 1 and 2, respectively.

[0033] 90g and 915g of EPO MIKKU R301 are taught to the same equipment as example of comparison 3 example 1 (2) except having used VE-D up to it at 100 degrees C. Then, naphthoquinone 0.3g was taught, after having continued, being easy to prepare 195g of methacrylic acids and stirring them, taught 3.5g of benzalkonium chlorides as a reaction catalyst, carried out the temperature up to 120 more degrees C, and it was made to react to the acid number 20, and having added the styrene monomer 40 weight section to the obtained vinyl-ester-resin 60 weight section, and stirring by engine-speed 300rpm of an agitator, it was made to dissolve completely and vinyl-ester-resin constituent VE-E was obtained.

[0034] Furthermore, the dipentaerythritol hexamethacrylate 3 weight section was added to the VE-E100 weight section, it stirred by engine-speed 300rpm of an agitator for 10 minutes, and the HAZEN color number obtained vinyl-ester-resin constituent VE-F of 200. The property of obtained VE-F is shown in Table 1. Next, in the example 1 (2), non gel coat casting artificial marble M-E was obtained like the example 1 (2) except having used VE-F instead of VE-B. This property is shown in Table 2.

[0035] [Table 1] $\text{表 } 1$

catalyst, carried out the temperature up to 120 more degrees C, and it was made to react to the acid number 20, and having added the styrene monomer 40 weight section to the obtained vinyl-ester-resin 60 weight section, and stirring by engine-speed 300rpm of an agitator, it was made to dissolve completely and vinyl-ester-resin constituent VE-C was obtained. Furthermore, the dipentaerythritol hexamethacrylate 3 weight section was added to the VE-C100 weight section, it stirred by engine-speed 300rpm of an agitator for 10 minutes, and the HAZEN color number obtained vinyl-ester-resin constituent VE-D of 90. The property of VE-D obtained here is shown in Table 1. Next, in the example 1 (2), non gel coat casting artificial marble M-B was obtained like the example 1 (2) except having used VE-D instead of VE-B. This property is shown in Table 2.

[0036] Non gel coat casting artificial marble M-C was obtained like the example 1 (2) in the example of comparison 1 example 1 (2) except having used VE-A obtained in the example 1 (1) instead of VE-B. The property of VE-A and M-C is shown in Table 1 and 2, respectively.

[0037] Non gel coat casting artificial marble M-D was obtained like the example 1 (2) in the example of comparison 2 example 1 (2) except having used VE-C obtained in the example 2 instead of VE-B. The property of VE-C and M-D is shown in Table 1 and 2, respectively.

[0038] 90g and 915g of EPO MIKKU R301 are taught to the same equipment as example of comparison 3 example 1 (2) except having used VE-D up to it at 100 degrees C. Then, naphthoquinone 0.3g was taught, after having continued, being easy to prepare 195g of methacrylic acids and stirring them, taught 3.5g of benzalkonium chlorides as a reaction catalyst, carried out the temperature up to 120 more degrees C, and it was made to react to the acid number 20, and having added the styrene monomer 40 weight section to the obtained vinyl-ester-resin 60 weight section, and stirring by engine-speed 300rpm of an agitator, it was made to dissolve completely and vinyl-ester-resin constituent VE-E was obtained.

[0039] Furthermore, the dipentaerythritol hexamethacrylate 3 weight section was added to the VE-E100 weight section, it stirred by engine-speed 300rpm of an agitator for 10 minutes, and the HAZEN color number obtained vinyl-ester-resin constituent VE-F of 200. The property of obtained VE-F is shown in Table 1. Next, in the example 1 (2), non gel coat casting artificial marble M-E was obtained like the example 1 (2) except having used VE-F instead of VE-B. This property is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2] $\text{表 } 2$

	実験例 実験例 比較例 比較例 比較例				
	1	2	1	2	3
ビニルエチル樹脂組成物	VE-B	VE-D	VE-A	VE-C	VE-F
粘度 (Pa·s)	0.43	0.41	0.40	0.39	0.42
着色性	60	90	50	90	200
音・グリル化時間 (分)	1.8	1.8	1.7	2.0	1.8
溶小限化時間 (分)	2.9	3.3	3.1	3.6	2.0
最高発熱温度 (°C)	189	202	172	180	192

*ただし、高透明性を得るために、固化剤として、EPOBIS (4-ヒドロキシルクオハキル) バーガンジカルボネートを用いた。その使用量は、上記の樹脂組成物 (VE-A-D, F) 100重量部に対し1.0重量部とした。

[0041] [Table 2]

[0038] From Table 2, it is shown that the non gel coat casting artificial marble manufactured using the vinyl-ester-resin constituent of this invention is excellent in coloring nature and solvent resistance.

[0039]

[Effect of the invention] Its hardenability is good, and since a vinyl-ester-resin constituent given in claims 1 and 2 is hypoviscosity, its handling nature of the artificial marble resin admixture containing an inorganic bulking agent is good. Moreover, the high solvent resistance which suppresses degradation of a fall of surface gloss etc. is shown also in an organic solvent with the high melting capacity and swelling capacity which are represented by the acetone. In addition to the above-mentioned effectiveness, since a vinyl-ester-resin constituent according to claim 3 is light color, its coloring nature is good and can color it freely. Non gel coat casting artificial marble according to claim 4 has the outstanding effectiveness corresponding to the above-mentioned vinyl-ester-resin constituent, and is artificial marble with which high solvent resistance and free coloring nature are especially compatible.

[Translation done.]